

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

03-207703

(43)Date of publication of application : 11.09.1991

(51)Int.Cl.

C08F 10/00  
C07F 17/00  
C08F 4/603

(21)Application number : 02-288599

(71)Applicant : FINA TECHNOL INC

(22)Date of filing : 29.10.1990

(72)Inventor : EWEN JOHN  
ELDER MICHAEL J

(30)Priority

Priority number : 89 419046 Priority date : 30.10.1989 Priority country : US

## (54) PREPARATION OF OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an inexpensive and high activity catalyst without by- producing a Lewis acid and with controlling the formation of a catalyst poison by bringing a metallocene neutral derivative into contact with an ionization ionic compound containing a carbonium, etc., and no active proton to ionize the metallocene derivative.

CONSTITUTION: An olefin is polymerized by a catalyst prepared by bringing a metallocene neutral derivative represented by the formula [Cp is (substituted) cyclopentadienyl; M is a group III, IV, V or VI metal; R is a hydride, a halogen, amido, hydrocarbyl; p is 1-4] into contact with an ionization ionic compound containing no active proton and simultaneously containing a carbonium, oxonium or sulfonium cation, its anion being not coordinated to a metallocene cation or being only loosely coordinated the metallocene cation and chemically non- reactive with the metallocene cation to ionize the metallocene and thus, forming an ion pair which acts as a catalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-207703

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月11日

C 08 F 10/00

C 07 F 17/00

C 08 F 4/603

MFG

8619-4H

8016-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合触媒の製造法

⑯ 特 願 平2-288599

⑰ 出 願 平2(1990)10月29日

優先権主張 ⑱ 1989年10月30日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 419046

㉑ 発 明 者 ジョン・ユーエン アメリカ合衆国テキサス州77058ヒューストン・セントウッドアベニュー 16615

㉒ 発 明 者 マイケル・ジェイ・エルダー アメリカ合衆国テキサス州77546フレンズウッド・ストーンレツジ 706

㉓ 出 願 人 ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・ビーオーボックス 410

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1. 【発明の名称】

オレフィン重合触媒の製造法

2. 【特許請求の範囲】

1. a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性誘導体と混合し、そして

b) メタロセンがイオン化イオン性化合物によってイオン化され且つメタロセンカチオンが触媒として働くイオン対が生成するように、イオン化イオン性化合物及びメタロセンの中性誘導体を接触させる、

ことを含んでなる、但し

メタロセンの中性誘導体が一般式



〔式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但し1つの

Rだけはヒドリドであり、そしてpは1～4である〕

のものであり、

イオン化イオン性化合物は活性プロトンを含むせず且つカルボニウム、オキシニウム又はスルホニウムカチオンを含み、そして

イオン化イオン性化合物のアニオンは、メタロセンカチオンに配位せず或いはゆるくしか配位せず且つメタロセンカチオンと化学的に反応しない、触媒の製造法。

2. a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性誘導体と混合し、

b) メタロセンがイオン化イオン性化合物によってイオン化され且つメタロセンカチオンが触媒として働くイオン対が生成するように、イオン化イオン性化合物及びメタロセンの中性誘導体を接触させ、そして

c) この触媒を重合条件下にオレフィンと接触させる、

ことを含んでなる、但し

メタロセンの中性誘導体が一般式



【式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但し1つのRだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である】

のものであり、

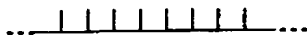
イオン化イオン性化合物は活性プロトンを含む  
せず且つカルボニウム、オキソニウム又はスルホ  
ニウムカチオンを含み、そして

イオン化イオン性化合物のアニオンは、メタロセンカチオンに配位せず或いはゆるくしか配位せず且つメタロセンカチオンと化学的に反応しない、オレフィンの重合法。

### 3. 【発明の詳細な説明】

本発明は、一般に触媒の製造法及び特にオレフ

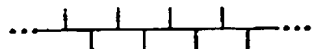
オレフィン、特にプロピレンは重合して種々の形態、即ちアイソタクチック、シンジオタクチック及びアタクチックのポリオレフィンを生成する。アイソタクチックポリプロピレンは、主に同一の立体配置の及び少しだけの無規則な短い反転の反復単位を主鎖中に含む。アイソタクチックポリプロピレンは構造的に



として表現される。

アイソタクチックポリプロピレンは、非晶（非結晶）状態の重合体とかなり異なる結晶融点及び他の望しい物理性を有する非常に結晶性の重合体である。

シンジオタクチック重合体は主に正置に交互の  
立体異性体の単位を含み、構造式



によって表わされる。

反復単位の立体配置が規則的でない重合体鎖は

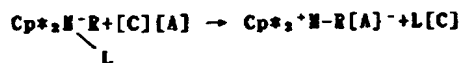
インを重ねさせるための触媒の製造法に関する。

要するに本発明はイオン性メタロセン化合物の新規な製造法に関する。この化合物はオレフィン、主にプロピレンの重合に対する触媒として有用である。この方法は中性メタロセン化合物をイオン化するイオン化剤を使用する。このイオン化イオン性化合物は活性プロトンを含むせず、カルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムカチオンを含む。イオン化イオン性化合物のアニオンはメタロセンカチオンに配位せず或いはゆるくしか配位せず、またメタロシアニカチオンと化学的に反応しない。1つのそのような化合物はトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネートである。

本発明による触媒の製造法は、高活性の触媒を製造し、そして触媒活性を禁止しうる副生物を生成しない。この新規な合成法はルイス塩基を生成しないきれいな反応である。本方法は第四族のメタロセン誘導体からメチルアニオンを除去することによって活性触媒を生成する。

アタクチック重合体である。商業的な用途において、典型的にはアタクチック重合体のある割合はアイソタクチック形を含んで製造される。

オレフィンの重合は基本的にはチーグラ—ナッタ触媒を用いる。チーグラ—ナッタ触媒のある種はメチルアルミノキサンを共触媒とする第IV族のメタロセン化合物である。オレフィンの重合に対するチーグラ—ナッタ触媒が第IV族のメタロセン化合物をイオン性化合物と一緒にすることによって製造しうるが示されている。



【式中、C<sub>p</sub>—ペンタメチルシクロペンタジ  
エニル、

M-第IV族金属

## R-アルキル

### L-配位子

**[C]ーカチオン**

[A]-アニオン]。

得られる化合物は触媒として作用するメタロセン

カチオンである。イオン性化合物のカチオン[C]はメタロセンと反応してイオン対を生成する。アニオン[A]は配位しておらず、或いはカチオンメタロセンと強くにだけ配位している。

次の反応は上記反応を行なうために使用された。

1 電子酸化—この方法は「カチオン性ジシクロペンタジエニルジルコニウム (IV) アルキル錯体」、M. ボフマン (Bochmann) L. M. ウイルソン (Wilson)、J. ケム・ソク・コミュニ (Chem. Soc. Commun.), 1610~1611 (1985) ; 「カチオン性アルキルビス (シクロペンタジエニル) チタニウム錯体」、M. ボフマン、L. ウイルソン (Wilson)、オルガノメタリックス (Organometallics)、6、2556~2563 (1987) ; カチオン性アルキルビス (シクロペンタジエニル) チタン錯体における挿入反応、M. ボフマン (Bochmann)、L. ウイルソン (Wilson)、オルガノメタリックス、7、1147~1154 (1987) によって例示されている。

ヨーロッパ特許第277,003号は、ターナ

がこの発明を例示する：

トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素+ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル →

$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}] [\text{BPh}_4] + \text{CH}_4 + \text{トリ (n-ブチル) N}.$

プロトン化反応の副生物はルイス塩基 (アミン) であり、そのいくつかはカチオンに配位することができ、従って触媒活性を妨害する。出発物質は触媒毒となる特別なアミンが生成するのを避けるために注意深く選択しなければならない。更に触媒及びこの触媒で製造される重合体は望しくない且つ有毒な残存アミンを含有する。

配位子の引き抜き—配位子の引き抜き法は、「多重金属—炭素結合」、R. R. シュロック (Schrock)、P. R. シャープ (Sharp)、J. アム・ケム・ソク (Am. Chem. Soc.), 100 (8)、2389~2399 (1978年4月2日) に例示されている。

殆どどの公知の方法においては、メチルアルミノキサン (MAO) を共触媒として作用せしめる

—(Turner)の、プロトン化法によって製造される触媒についての研究に関する。ビス (シクロペンタジエニル) 金属化合物は、プロトンを供与するカチオン及び複数のホウ素原子を有するアニオンをもつ化合物と組合せられる。例えば次の反応はこの発明を例示する：

ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル + N, N-ジメチルアニリニウムビス (7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (Ⅲ) →  $[\text{Cp}_2\text{HfMe}] [\text{B}] + \text{CH}_4 + \text{N, N-ジメチルアニリン}.$

但し[B]は7,8-ジカルバウンデカボランである。

ヨーロッパ特許第277,004号は、ターナーの、プロトン化法によって製造される触媒についての研究に関する。ビス (シクロペンタジエニル) 金属化合物は、金属化合物の配位子と不可逆的に反応するカチオン及び金属又は金属性イオンの周囲に複数の親油性基をもつアニオンを有するイオン性化合物と一緒にされる。例えば次の反応

べくメタロセン化合物と共に添加する。MAOの機能はアルキル化を開始し、メタロセン化合物のイオン化を促進する。共触媒は触媒活性を減する毒物を減少させる捕捉剤である。現在公知の方法は大過剰のMAOの添加を必要とする。MAOは比較的高価という欠点がある。これは触媒系を高価格にする。

従って本発明の目的はオレフィンの重合に対する改良された触媒の製造法を提供する。

また本発明の目的は比較的高活性な触媒の製造法を提供する。

また本発明の目的はルイス塩基を副生物として有さないメタロセンカチオンを合成することである。

更に本発明の目的は触媒毒として生成するかも知れない副生物を制御するために出発原料を選択することの必要性を排除することである。

更に本発明の目的はプロピレンの重合における共触媒としてのメチルアルミノキサン (MAO) を排除することである。

更に本発明の目的は酸化アルミニウムを含まない重合体を製造することである。

また本発明の目的は望ましくない且つ有毒なアミンを含まない重合体を製造することである。

これらの及び他の目的はイオン化剤例えばトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネートをメタロセンの誘導体と混合し、そしてこの混合物をオレフィンに添加することによって達成される。

本発明はメタロセンを、活性プロトンを含持しない且つメタロセンのカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しないアニオンを有するイオン化剤でイオン化することによるオレフィンの重合用の触媒を製造することに関する。またそのアニオンはこのアニオンと反応もしない。

本新規な合成法において、イオン化イオン性化合物はメタロセンの中性誘導体と混合され、次の反応式に従って反応する：

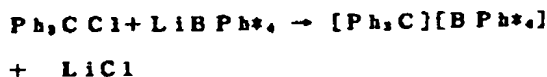


〔式中、 $Cp$ はシクロペンタジエニル又は置

セン1モル：イオン化化合物2モルである。最も好適なモル比はメタロセン1モル：イオン化化合物1モルである。混合後に、混合物を重合を行なう条件下にオレフィンに添加する。好適なオレフィンにはエチレン及びプロピレンであり、プロピレンが最も好適である。

カルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムアニオンを含有するイオン性化合物例えばトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネートをメタロセンの中性誘導体と混合する。トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネートはメタロセンをイオン化するイオン化剤として働く。この結果カチオン性メタロセン化合物が生成する。

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート  $[Ph_3C][BPh_4]$  は次の反応式で製造される：



〔式中、 $Ph$ はフェニルであり、そして  $BPh_4$  は

換シクロペンタジエニル基であり、各  $Cp$  は同一でも異なってもよく、 $M$  は第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、 $R$  はヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各  $R$  は同一でも異なってもよく、但し1つの  $R$  だけはヒドリドであり、そして  $p$  は1～4であり、 $C^*$  はカルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムカチオンであり、そして  $A^*$  はメタロセンのカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しない且つ  $[Cp_2MRp-1]$  と化学的に反応しないアニオンである〕。

各反応物はメタロセンカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しない溶媒中に入れられる。そのような溶媒の例はトルエン及び塩化メチレンである。好適な溶媒はトルエンである。2つの反応物を同一の溶媒に別々に溶解し、そしてメタロセン10モル：イオン化化合物1モル～メタロセン1モル：イオン化化合物1モルの範囲にあるモル比で室温下に一緒に混合する。好適なモル比はメタロセン2モル：イオン化化合物1モル～メタロ

ペンタフルオルフェニルである〕。

トリフェニルカルベニウムはカチオンである。テトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネートはアニオンである。

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネートは次の実験室法で製造した。 $Ph_3CCl$  12.7.1ミリモルの、塩化メチレン150cc中明黄色溶液を、塩化メチレン350cc中にスラリーとした  $LiB(C_6F_5)_4$  2.5gに25℃で滴下した。褐色のスラリーを30分間攪拌し、濾過した。 $[Ph_3C][BPh_4]$  及び  $LiCl$  を含有する固体を塩化メチレンで洗浄した。一緒にした洗浄液及び濾液を75ccまで濃縮し、次いで迅速に攪拌しながらペンタン400cc中へ管を通して導入した。固体をペンタンで数回及び少量のトルエンで数回洗浄し、 $[Ph_3C][BPh_4]$  の明黄色の粉末を得た。収量は20g (75%)であった。

メタロセンの中性誘導体は一般式



〔式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、好ましくは第Ⅳ族の金属例えばチタン、ハフニウム又はジルコニウム、最も好ましくは高触媒活性に対してジルコニウム及び高分子量に対してハフニウムであり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基例えば炭素数1～20のアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキルであり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRがヒドリドならば1つのRだけがヒドリドであり、そしてpは1～4である〕

のものである。好適なメタロセンの中性誘導体は、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルである。最も好適なメタロセンの中

混合物を注射器により2ℓのジッパークレーブ(Zipperclave)反応器に添加した。この反応器にプロピレン1.0ℓを添加した。反応器の温度を70℃に設定した。反応器の内容物を攪拌した。60分間の重合期間中温度は70℃のままであった。次いでプロピレンを反応器から放出させた。反応器の内容物をアセトンで洗浄し、真空炉中で乾燥した。

この重合体を融点に関して分析した。融点は示差掃査熱量計(DSC)によった。結果を第I表に示す。

#### 実施例Ⅱ

トリフエニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート40mg及びEt(IndH<sub>4</sub>)ZrMe<sub>2</sub>20mgを用いる以外実施例Ⅰの方法に従った。結果を第I表に示す。

#### 実施例Ⅲ

トリフエニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート30mg及びEt(IndH<sub>4</sub>)ZrMe<sub>2</sub>15mgを用いて実施例Ⅰの方法を

性誘導体はエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである。

オレフィンの重合は、メタロセンを用いるオレフィンの重合に対して公知の手段により、例えばバルク、スラリー又は気相での重合により行なわれる。ポリプロピレンの場合、重合温度は-80～150℃、好ましくは25～90℃、最も好ましくは50～80℃の範囲である。

本発明を一般的に記述してきたが、次の実施例は本発明の特別な例として且つその実施と利点を示すために与えられる。従って実施例は例示のために与えられ、いずれの場合にも本明細書又は特許請求の範囲を限定する意図をもたないことが理解される。

#### 実施例Ⅰ

トリフエニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート55mgをトルエン5ccに溶解した。Et(IndH<sub>4</sub>)ZrMe<sub>2</sub>をトルエン5ccに溶解した。2つの溶液を室温で5分間一緒に混合して明黄色の溶液を得た。

繰り返した。反応器の温度を80℃に設定したが、温度は80℃のままであった。結果を第I表に示す。

#### 実施例Ⅳ

トリフエニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート60mg及びEt(IndH<sub>4</sub>)ZrMe<sub>2</sub>60mgを用いて実施例Ⅰの方法を繰り返した。反応器の温度を50℃に設定したが、温度は100℃に上昇した。反応時間は10分であった。結果を第I表に示す。

#### 実施例Ⅴ

トリフエニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート55mg及びEt(IndH<sub>4</sub>)ZrMe<sub>2</sub>55mgを用いて実施例Ⅰの方法を繰り返した。反応器の温度を50℃に設定したが、温度は160℃に上昇した。反応時間は10分であった。結果を第I表に示す。

#### 実施例Ⅵ

トリフエニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート100mg及びEt

(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 60 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を50℃に設定したが、温度は50℃のままであった。結果を第 I 表に示す。

#### 実施例 VII

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート 100 mg 及び Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 60 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を50℃に設定したが、温度は50℃のままであった。結果を第 I 表に示す。

#### 実施例 VIII

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート 120 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> 80 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を70℃に設定したが、温度は100℃以上に上昇した。結果を第 I 表に示す。

#### 実施例 IX

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタ

4	50	60	10
5	50	55	10
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> [Ph <sub>3</sub> C][BPh <sub>4</sub> ]			
6	60	100	60
7	60	100	30
iPr(Cp-1-Flu)ZrMe <sub>2</sub> [Ph <sub>3</sub> C][BPh <sub>4</sub> ]			
8	80	120	5
9	60	100	60
10	40	60	60

\* Et(H<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> = エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> = エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル

iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> = イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジメチル

\*\* [Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>] = トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート

フルオルフェニル）ボロネート 100 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> 60 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を70℃に設定したが、温度は78℃以上に上昇した。結果を第 I 表に示す。

#### 実施例 X

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート 60 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> 40 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を70℃に設定した。結果を第 I 表に示す。

本発明の方法を用いる上述の実験から次の結果を得た。

第 I 表

実施例 番号	触媒* mg	イオン化剤**	時間 分
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> [Ph <sub>3</sub> C][BPh <sub>4</sub> ]			
1	40	55	60
2	20	40	60
3	15	30	80

実施例 番号	温度 ℃	収量 g	融点 ℃
1	70	9	138
2	50	55	138
3	80	45	131
4	50*	74	134
5	50*	135	-
6	50	19	137
7	50	11	134
8	70*	224	115
9	70**	51	-
10	70***	186	119

\* 制御できない反応：ピーク反応温度 > 100℃

\*\* 発熱：ピーク反応温度 78℃

\*\*\* 発熱

本発明によって記述した方法は、オレフィンの重合における触媒として使用される。本発明による触媒の製造法は、高活性を有する触媒を生成し、そして触媒活性を禁止しうる副生物を減ずる。この新規な合成法はルイス塩基を生成しないきれい

な反応である。本方法は第IV族のメタロセン誘導体からメチルアニオンを除去することによって活性な触媒を生成する。

明らかに本発明の多くの改変及び変化は上記の教示を参考にして可能である。それ故に特許請求の範囲内において、本発明は本明細書に特に記述したもの以外にも実施しうることを理解すべきである。

本発明の特徴及び態様は以下の通りである。

1. a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性誘導体と混合し、そして

b) メタロセンがイオン化イオン性化合物によってイオン化され且つメタロセンカチオンが触媒として働くイオン対が生成するように、イオン化イオン性化合物及びメタロセンの中性誘導体を接触させる、

ことを含んでなる、但し

メタロセンの中性誘導体が一般式



〔式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置

4. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン10モル：イオン化化合物1モルからメタロセン1モル：イオン化化合物10モルまでの範囲にある上記3の方法。

5. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン2モル：イオン化化合物1モルからメタロセン1モル：イオン化化合物2モルまでの範囲にある上記4の方法。

6. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン1モル：イオン化化合物1モルである上記5の方法。

7. 金属がチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第IV族の金属である上記4の方法。

8. 金属がハフニウムである上記7の方法。

9. 金属がジルコニウムである上記7の方法。

10. Rが炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択されるヒドロカルビル基である上記9の方法。

換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第III、IV、V又はVI族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但し1つのRだけはヒドリドであり、そしてpは1～4である]

のものであり、

イオン化イオン性化合物は活性プロトンを含わず且つカルボニウム、オキシニウム又はスルホニウムカチオンを含み、そして

イオン化イオン性化合物のアニオンは、メタロセンカチオンに配位せず或いはゆるくしか配位せず且つメタロセンカチオンと化学的に反応しない、触媒の製造法。

2. 混合前に、イオン化イオン性化合物を、メタロセンカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しない溶媒に溶解する上記1の方法。

3. 混合前に、メタロセンの中性誘導体を別に同一の溶媒に溶解する上記2の方法。

11. メタロセンの中性誘導体がエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記10の方法。

12. メタロセンの中性誘導体がエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである上記11の方法。

13. イオン性化合物がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートである上記12の方法。

14. 溶媒がトルエンである上記13の方法。

15. a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性誘導体と混合し、

b) メタロセンがイオン化イオン性化合物によってイオン化され且つメタロセンカチオンが触媒として働くイオン対が生成するように、イオン化イオン性化合物及びメタロセンの中性誘導体を接触させ、そして

c) この触媒を重合条件下にオレフィンと接触させる、

ことを含んでなる、但し

メタロセンの中性誘導体が一般式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第三、IV、V又はVI族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但し1つのRだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものであり、

イオン化イオン性化合物は活性プロトンを含むせず且つカルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムカチオンを含み、そして

イオン化イオン性化合物のアニオンは、メタロセンカチオンに配位せず或いはゆるくしか配位せず且つメタロセンカチオンと化学的に反応しない、

22. 金属がハフニウムである上記21の方法。

23. 金属がジルコニウムである上記21の方法。

24. Rが炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択されるヒドロカルビル基である上記23の方法。

25. メタロセンの中性誘導体がエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記24の方法。

26. メタロセンの中性誘導体がエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである上記25の方法。

27. イオン性化合物がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートである上記26の方法。

28. 溶媒がトルエンである上記27の方法。

オレフィンの重合法。

16. 混合前に、イオン化イオン性化合物を、メタロセンカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しない溶媒に溶解する上記15の方法。

17. 混合前に、メタロセンの中性誘導体を別に同一の溶媒に溶解する上記16の方法。

18. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン10モル:イオン性化合物1モルからメタロセン1モル:イオン性化合物10モルまでの範囲にある上記17の方法。

19. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン2モル:イオン性化合物1モルからメタロセン1モル:イオン性化合物2モルまでの範囲にある上記18の方法。

20. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン1モル:イオン性化合物1モルである上記19の方法。

21. 金属がチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第IV族の金属である上記18の方法。

29. -80~150℃の範囲の反応温度で開始する上記28の方法。

30. 25~90℃の範囲の反応温度で開始する上記29の方法。

31. 50~80℃の範囲の反応温度で開始する上記30の方法。

特許出願人 ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田 島 平 吉

